

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **54-038348**(43)Date of publication of application : **22.03.1979**

(51)Int.Cl.

C08L 71/04
C08K 5/34
C08K 5/51
// (C08L 71/04
C08L 25/06)

(21)Application number : **52-104214**(71)Applicant : **ASAHI CHEM IND CO LTD**(22)Date of filing : **01.09.1977**

(72)Inventor : **MAEDA KUNIO**
CHONO MASAZUMI
SAITO KUNIO

(54) FLAME-RETARDANT POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: The title composition having improved heat resistance, comprising specific two types of S-triazine compounds, a phosphate flame-retardant, and polyphenylene ether.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

公開特許公報

昭54—38348

⑤Int. Cl. ²	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開	昭和54年(1979)3月22日
C 08 L 71/04		25(1) D 62	7823-4J		
C 08 K 5/34	CAE	25(1) C 311.1	7016-4J	発明の数	1
C 08 K 5/51 //	CAE	25(1) A 262	7016-4J	審査請求	未請求
(C 08 L 71/04			7823-4J		
C 08 L 25/06)			7144-4J		

(全 6 頁)

⑭難燃性重合体組成物

①特 願 昭52—104214

②出 願 昭52(1977)9月1日

⑦発 明 者 前田邦夫

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭化成工業株式会社内

同

丁野昌純

⑦発 明 者 齊藤邦雄

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭化成工業株式会社内

⑧出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜通一丁目25番

地ノ1

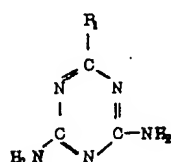
明 細 書

1. 発明の名称

難燃性重合体組成物

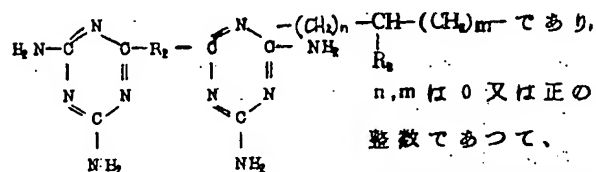
2. 特許請求の範囲

(I)一般式(A)、(B)又は(C)で示されるS—トリアジン化合物と、(II)一般式(D)又は(E)で示されるS—トリアジン化合物、(III)リン酸エステル系難燃剤及び(IV)ポリフェニレンエーテル、又はポリフェニレンエーテルとスチレン樹脂より本質的になるポリマーブレンドとからなる難燃性重合体組成物



(A)

(式中 R_1 は水素、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、フェニル基又はアミノ基を示す)



(B)

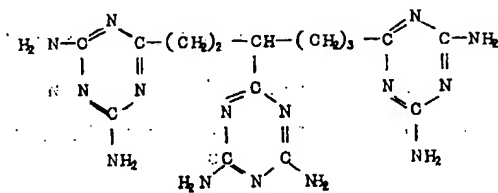
(式中 R_2 は、 $-(CH_2)_n-$

n, m は 0 又は正の整数であつて、
 $0 \leq (n+m) \leq 10$ である。

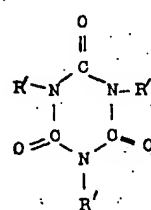
(1)

R_3 は水素、 $-CN$ 、 $-COOR_4$ 、 $-CH_2NR_5R_6$ 、 $-CONR_7R_8$ 又は $-CHCOOR_9$ であつて、 $R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ は同一

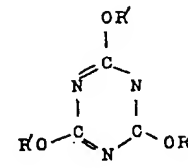
又は異なる基であり、水素又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基である)



(C)



(D)



(E)

(式中 R' は、同一又は異なつてもよく、水素、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のオキシアルキル基又はフェニル基を示す)

(2)

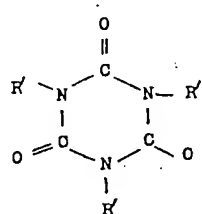
3. 発明の詳細な説明

本発明は、優れた耐熱性を有する難燃性変性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に関するものである。

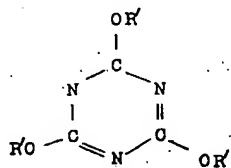
従来主としてスチレン樹脂をブレンドして変性したポリフェニレンエーテルに難燃性を付与する試みについては、いくつかの手法が提案されている。最も一般的に行なわれているのは、難燃剤を変性ポリフェニレンエーテルに添加混合する方法であり、この種の難燃剤としては、芳香族ハロゲン化合物と芳香族リン酸エステルとの使用の例がある（例えば特公昭48-38768号）。しかしながら、芳香族ハロゲン化合物の多くのものは、変性の面で問題が多く、一方、芳香族リン酸エステルのみでは、難燃性組成物の耐熱性が著しく低下してしまうという問題があり、電気、電子製品の安全性の向上という社会的要請に答える上でも、実用上問題のない難燃性樹脂の開発が強く期待されているのが実情である。

本発明者等は、このような実情に鑑み、鋭意検討

(3)



(D)



(E)

(式中 R_1 は、水素、炭素数 1～3 のアルキル基、フェニル基又はアミノ基を示す。 R_2 は、 $-(CH_2)_n-CH(R_3)-(CH_2)_m-$ であり、 n, m は 0 又は正の整数であつて、 $0 \leq (n+m) \leq 10$ である。 R_3 は水素、 $-CN$ 、 $-COOR_4$ 、 $-CH_2NR_5R_6$ 、 $-CONR_7R_8$ 又は $-CHCOOR_9$ であつて、 $R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ は同一又は異なる基であり、水素又は炭素数 1～20 のアルキル基である。 R' は同一又は異なるつてもよく、水素、炭素数 1～3 のオキシアルキル基又はフェニル基を示す。)

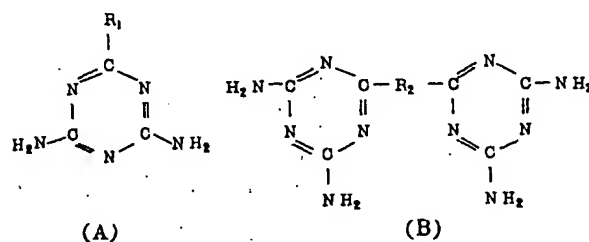
本発明によつて耐熱性、難燃性及び機械時強度のすべてにすぐれた樹脂組成物を得ることが可能となつたのである。

本発明に用いられる (I) 一般式 (A) 又は (B) で示され

(5)

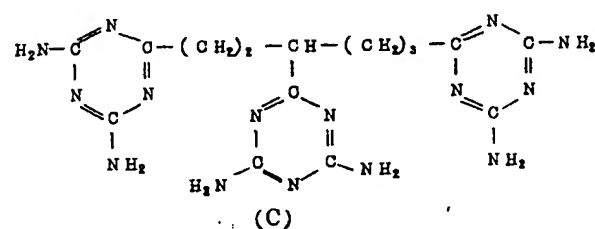
耐した結果本発明に到達したものである。

即ち、本発明は、ポリフェニレンエーテル、又はポリフェニレンエーテルとスチレン樹脂より本質的になるポリマーブレンド (IV) に一般式 (A)、(B) 又は (C) で示される S-トリアジン化合物 (I) と、一般式 (D) 又は (E) で示される S-トリアジン化合物 (II) 及びリン酸エステル系難燃剤 (III) を配合することを特徴とする難燃性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供するものである。



(A)

(B)



(C)

(4)

る S-トリアジン化合物としては、例えばメラミン、ホルモグアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等、1,6-ビス-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2)-ヘキサン、1,6-ビス-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2)-3-ヘキサンニトリル、1,6-ビス-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2)-3-ヘキサンカルボン酸、1,6-ビス-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2)-3-ヘキサンアミド、1,6-ビス-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2)-3-(アミノメチル)ヘキサン、1,4-ビス-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2)ブタン、1,2-ビス-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2)エタン、1,6-ビス-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2)-3-ヘキサンアミノメチルカルボン酸、1,6-ビス-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2)-3-ヘキサン-(2-ベンゾイミダゾール)等があげられる。

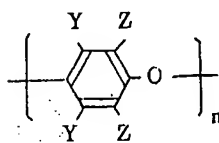
又 (II) 一般式 (D) 又は (E) で示される S-トリアジン化

(6)

化合物としては、例えばイソシアヌル酸、トリメチルイソシアヌレート、トリフェニルイソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等、シアヌル酸、メチルシアヌレート、フェニルシアヌレート、ジフェニルシアヌレート、トリフェニルシアヌレート、トリメチルシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)シアヌレート等が挙げられる。

本発明の組成物中の(I)と(II)は各々単独に存在しても、又(I)と(II)の一部あるいは全部が相互に反応して塩を形成していてもよい。塩を形成している場合の方が、耐熱性の点で好ましい。反応生成物である塩は、(I)一般式(A)、(B)又は(C)で示される塩基性物質と、(II)一般式(D)又は(E)で示される酸性物質との中和反応塩であり、代表的な例としては、メラミンシアヌレート、ホルモグアナミンシアヌレート、アセトグアナミンシアヌレート、ベンゾグアナミンシアヌレート、メラミントリメチルイソシアヌレート、メラミントリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、メラミントリメチ

(7)



に相当する繰返単位を有するものである。上記式において、nは少なくとも100以上の整数であり、Y及びZは水素、ハロゲン、炭化水素基などを表わす。スチレン樹脂は、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ABS樹脂等である。またポリフェニレン-エーテルに配合できるスチレン樹脂の配合量はポリフェニレンエーテルに対して25重量%~400重量%である。

本発明において、ポリマー又はポリマーブレンド(IV)に(I)、(II)及び(III)を配合する方法については特に制限はなく、通常ポリマーに粉末添加剤を混合する際に用いられる方法が適用できる。好ましくは、ブレンドポリマーを混練押出する際同時に押出機中で混練することが良い。

(I)と(II)の反応生成物を用いる場合には、通常は(I)と(II)を媒体中に溶解、又は分散させて両者を加熱

ルシアヌレート、アジボグアナミンジイソシアヌレート、1,3,5-トリグアナミンヘキサジイソシアヌレート等が挙げられる。

本発明の(III)リン酸エステル系難燃剤は、通常用いられるリン酸エステル化合物やハロゲン化リン酸エステル化合物を用いることが出来る。代表的な例としては、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、トリス(プロモクロロプロピル)ホスフェート等が挙げられる。

本発明の(IV)ポリマー、又はポリマーブレンドは当業者によく知られており、米国特許第3383435号に記載されている。ポリフェニレンエーテルは一般式

(8)

反応させた後、得られた反応物を樹脂に添加する方法がとられる。

本発明の組成物において[(I)+(II)+(III)]の濃度は2~50重量%であり、好ましくは4~30重量%である。2重量%未満では難燃性が不十分であり、50重量%を越えると流動性が悪くなり、機械的性質も低下する。

また(I)と(II)の割合(II/I)(モル比)は0.05~6であり、好ましくは0.1~3である。0.05未満では難燃性が不十分であり、6を越えると、樹脂の劣化を引き起し機械的性質が低下するので、実用性がない。

更に(III)/[(I)+(II)]の重量比は0.1~1であり、好ましくは0.3~0.7である。0.1未満では難燃性が不十分であり、1を越えると耐熱性が低下するので実用的でない。

本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない限り、染料、滑剤、充填剤、酸化剤、可塑剤、安定剤、帯電防止剤、難燃助剤等を含むことができる。

(9)

強化材としてはガラス繊維、炭素繊維など滑剤としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、ビスアミドなど充填剤としては、タルク、クレー、焼成クレー、マイカ、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ガラスビーズ、二硫化モリブデン、グラファイト等、帯電防止剤としては、各種リン酸エステル、スルホン酸類、オクアアンモニウム塩、多価アルコールエステル、アルキルアミド、アルキルアミン、導電性カーボンブラック等がある。

以下実施例により、本発明の効果を具体的に説明するが、これらは何ら本発明を限定するものではない。又、各実施例における試験方法は次の様に実施した。

(1) 難燃性：米国 Under Writers Laboratories Inc. の Subject 94 に示された垂直燃焼試験を、厚さ $\frac{1}{16}$ インチの試験片について行なった。

(2) 熱変形温度：ASTM-D-648 に従つて、荷重 18.6kg/cm^2 で測定した。

実施例 1

(1)

組成物が優れていることが分かる。

表 1

No	燃 焼 性 ($\frac{1}{16}$ インチ)	熱変形温度 (18.6kg/cm^2)
実施例 1	V-1	128℃
比較例 1	HB	130℃
" 2	V-2	100℃

(以下余白)

60重量部のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)-エーテルと40重量部の高衝撃ポリスチレン、10重量部のメラミンシアヌレート及び5重量部のトリフェニルホスフェートとをタンブラーで混合した後、30mm押出機により混練押出し造粒することにより、組成物ペレットを得た。この組成物ペレットを用いて、1オンス射出成形機で成形を行ない、燃焼性、熱変形温度を測定した。結果を表1に示すが、この表から、実施例1が優れた難燃性、耐熱性を有していることが分かる。

比較例 1 ~ 2

実施例1と同様に、ポリマーブレンドのみのもの(比較例1)及び5重量部のトリフェニルホスフェートのみ配合したもの(比較例2)を作成し評価を行なった。結果を表1に示すが、実施例1に比べ、燃焼性、耐熱性に劣っていることが分かる。

実施例 2 ~ 10、比較例 3 ~ 4

実施例1と同様にして、表2に示す組成物を作成し、評価した。結果を表2に示すが、本発明の

(2)

表 2

No	(I)と(II)の 反応生成物 (重量部)	リン酸エステル (重量部)	燃焼性 ($\frac{1}{16}$ インチ)	熱変形温度 (18.6kg/cm^2)
実施例 2	メラミンシアヌレート (2)	トリフェニルホスフェート (1)	V-2	125℃
" 3	" (10)	" (1)	V-2	130℃
" 4	" (5)	" (5)	V-1	120℃
" 5	アジボグアナミン (9) ■ イソシアヌル酸 (1)	" (5)	V-1	115℃
" 6	アセトグアナミンシアヌレート (10)	" (5)	V-1	120℃
" 7	メラミンシアヌレート (10)	トリクレジルホスフェート (5)	V-1	123℃
" 8	メラミンシアヌレート (10)	トリブチルホスフェート (5)	V-1	118℃
" 9	アジボグアナミンシアヌレート (10)	トリフェニルホスフェート (5)	V-1	125℃
" 10	1,3,5-トリクロロベンゼン とメラミンシアヌレート (10)	トリフェニルホスフェート (5)	V-1	123℃
比較例 3	メラミンシアヌレート (5)	トリフェニルホスフェート (05)	HB	128℃
" 4	" (5)	" (7)	V-1	95℃

■両者を水媒体中で80℃10時間反応させた。

(2)

手 続 補 正 書

補 正 の 内 容

昭和52年12月23日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1 事件の表示 昭和52年特許願第104214号

2 発明の名称

難燃性重合体組成物

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1

(003) 旭化成工業株式会社

取締役社長 宮崎 輝

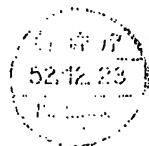


4 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄

5 補正の内容

別紙の通り



エニレン) - エーテルと40重量部の高衝撃ポリスチレン、5重量部のメラミン、5重量部のインシアマル酸及び5重量部のトリフェニルホスフェートとをタンブラーで混合した後、80mm押出機により混練押出し造粒することにより、組成物ペレットを得た。この組成物ペレットを用いて、1オンス射出成形機で成形を行ない、燃焼性、熱変形温度を測定した。結果を表1に示すが、この表から、実施例1が優れた難燃性、耐熱性を有していることが分かる。

比較例1～2

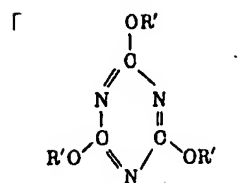
実施例1と同様に、ポリマーブレンドのみのも (比較例1) 及び5重量部のトリフェニルホスフェートのみ配合したもの (比較例2) を作成し評価を行なった。結果を表1に示すが、実施例1に比べ、燃焼性、耐熱性に劣っていることが分かる。

実施例2～9、比較例8～4

実施例1と同様にして、表2に示す組成物を作成し、評価した。結果を表2に示すが、本発明の

1 明細書1頁及び2頁特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。

2 同5頁(図)の構造式を



と訂正する。

3 同7頁9行目以下8頁8行目迄を削除する。

4 同9頁17行目以下10頁2行目迄を削除する。

5 同10頁13行目以下15行目迄を次の通り訂正する。

「更に(Ⅲ)/(Ⅰ)+(Ⅳ)の重量比は0.1～1.0である。0.1未満では難燃性が不十分であり、1.0を越えると耐熱性が低下するので実用的」

6 同11頁20行目以下14頁表2迄次の通り訂正する。

「実施例1

60重量部のポリ(2,6-ジメチル-1,4-

- 1 -

組成物が優れていることが分かる。

表 1

№	燃 焼 性 (1/16 インチ)	熱変形温度 (18.6%)
実施例1	V-1	126℃
比較例1	HB	130℃
" 2	V-2	100℃

(以下余白)

表 2

特許請求の範囲

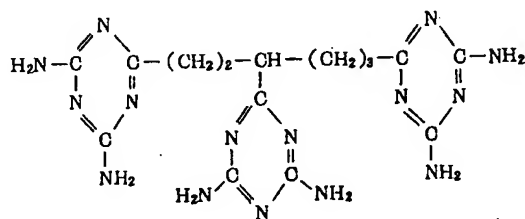
例	物質 (I) (重量部)	物質 (II) (重量部)	リン酸エステル (重量部)	燃 焼 性 (1/16インチ)	熱変形温度 (18.6℃)
実施例 2	メラミン (1)	イソシアム酸 (1)	トリフェニルホ スフェート (1)	V-2	128℃
" 8	" (5)	" (5)	" (1)	"	128℃
" 4	" (2.5)	" (2.5)	" (5)	V-1	118℃
" 5	" (3.5)	トリス(2-ヒ ドロキシエチル) イソシアム酸 (6)	" (5)	"	125℃
" 6	" (5)	イソシアム酸 (5)	トリクレシルホ スフェート (5)	"	120℃
" 7	" (5)	" (5)	トリフェニルホ スフェート (5)	"	115℃
" 8	アジボグアナ ミン (6)	" (3)	トリフェニルホ スフェート (5)	"	128℃
" 9	1,3,6-トリグ アミノヘキサ ン (9)	" (1)	" (5)	"	120℃
比較例 3	メラミン (0.5)	" (0.5)	" (0.5)	HB	128℃
" 4	" (1)	" (1)	" (2.5)	V-1	92℃

- 4 -

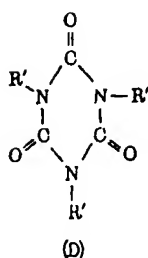
以 上

R_3 は水素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOR}_4$ 、 $-\text{CH}_2\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $-\text{CONR}_7\text{R}_8$ 又は
 $-\text{CHCOOR}_9$ であつて、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 は同一
 NH_2

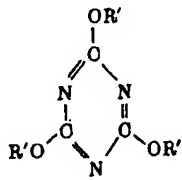
又は異なる基であり、水素又は炭素数1~20の
 アルキル基である)



(C)



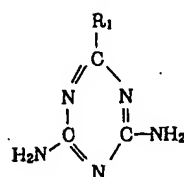
(D)



(E)

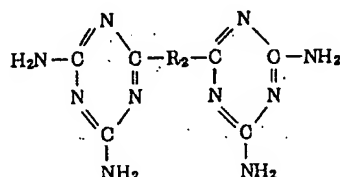
(式中 R' は、同一又は異なつてもよく、水素、炭
 素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のオキシ

(I)一般式(A)、(B)又は(C)で示されるS-トリアジン
 化合物と、(II)一般式(D)又は(E)で示されるS-トリ
 アジン化合物、(III)リン酸エステル系難燃剤及び(IV)
 ポリフェニレンエーテル、又はポリフェニレンエ
 ーテルとスチレン樹脂より本質的になるポリマー
 ブレンドとからなる難燃性重合体組成物



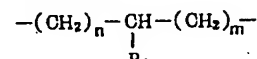
(A)

(式中 R_1 は水素、炭素数1~8
 のアルキル基、フェニル基又
 はアミノ基を示す)



(B)

(式中 R_2 は、



であり、 n 、 m は
 0又は正の整数で
 あつて、

$$0 \leq (n+m) \leq 10$$

である。

- 1 -

アルキル基又はフェニル基を示す)